



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 36 346.3

Anmeldetag: 08. August 2002

Anmelder/Inhaber: Bruker Daltonik GmbH,
Bremen/DE

Bezeichnung: Nichtlinearer Resonanzauswurf aus
linearen Ionenfallen

IPC: H 01 J 49/42

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner



Nichtlinearer Resonanzauswurf aus linearen Ionenfallen

Die Erfindung betrifft den massenselektiven Auswurf von gespeicherten Ionen aus linearen Ionenfallen nach Wolfgang Paul.

Die Erfindung besteht darin, nichtlineare Resonanzen für den Auswurf zu nutzen.

5 Stand der Technik

Lineare Ionenfallen, die zwischen vier Polstäben ein im Wesentlichen quadrupolares Hochfrequenzfeld aufspannen, sind seit Wolfgang Paul bekannt. Das Grundprinzip ist im gleichen Patent (W. Paul und H. Steinwedel, DE 944 900; entsprechend US 2,939,952) beschrieben, wie die so genannten „dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfallen“ mit Ring und Endkappen.

- 10 Das vielfach als Massenfilter betriebene Grundprinzip wird zur „linearen Ionenfalle“, wenn an den Enden rücktreibende Felder angebracht werden, wobei es sich hierbei sowohl um Gleichspannungsfelder an Blenden handeln kann, aber auch um Pseudopotentialfelder, wie sie in inhomogenen Hochfrequenzfeldern entstehen. Pseudopotentialfelder können beispielsweise durch anschließende Vierpol-Stabsysteme aufgespannt werden, die unter anderen Hochfrequenzbedingungen betrieben werden.
- 15

- (Anmerkung zum Sprachgebrauch: Der hier für Stabsysteme verwendete Begriff „lineare Ionenfalle“ ist zweideutig, weil auch eine dreidimensionale Ionenfalle aus Ring- und Endkappenelektroden mit ideal gutem Quadrupolfeld als „linear“ bezeichnet wird. In einem idealen Quadrupolfeld steigt die Hochfrequenzfeldstärke sowohl radial wie auch axial linear an; die rücktreibenden Kräfte steigen ebenfalls linear an: es entsteht ein harmonischer Oszillator. Im Gegensatz dazu zeigen Fallen mit überlagerten Hexa- und Oktopolfeldern keinen linearen Anstieg der Felder; sie werden daher auch „nichtlineare Ionenfallen“ genannt; sie bilden einen nichtharmonischen Oszillator. Die hier als „linear“ bezeichnete Ionenfalle aus vier Polstäben wird manchmal auch „zweidimensionale Falle“ genannt, weil sich bei ihr die Felder nur längs zweier Ortskoordinaten ändern und längs der dritten Ortskoordinate konstant bleiben. So erklärt sich auch der Begriff der „dreidimensionalen Ionenfalle“, bei der sich die Felder in allen drei Ortskoordinaten ändern. Sprachlich besser wäre eine Unterscheidung in „Stabsystem-Ionenfalle“ und „Ringsystem-Ionenfalle“.)
- 20
- 25

- In US 5,420,425 (M. E. Bier und J. E. Syka, entsprechend EP 0 684 628 A1) ist unter anderem eine lineare Ionenfalle bekanntgeworden, die mit einem massensequentiellen, radialen Auswurf der Ionen nach dipolarer Resonanzanregung durch einen Schlitz in einem der Polstäbe hindurch arbeitet. Mit einem außen angebrachten Detektor werden Massenspektren gemessen. Die Befüllung geschieht durch axialen Einschuss der Ionen in das Stabsystem: es können fast alle eingeschossenen Ionen eingefangen und gespeichert werden – im Gegensatz zu dreidimensionalen Ionenfallen, bei denen nur wenige Prozent der eingeschossenen Ionen eingefangen und gespeichert werden können. Der Vorteil einer solchen Ionenfalle liegt einerseits in
- 30
- 35

dieser effektiveren Befüllbarkeit, andererseits in einer weit geringeren Raumladungsbeeinflussung des Auswurfverhaltens; es können also höhere Füllmengen appliziert werden, ohne dass es zu einer Minderung des Auflösungsvermögens kommt. Im Vergleich zur dreidimensionalen Ionenfallen, bei denen stets mehrere Spektren aufaddiert werden müssen, um zu einem qualitativ gut auswertbaren Spektrum zu gelangen, ist bei linearen Ionenfallen ein einziges Spektrum ausreichend. Der Nachteil liegt darin, dass die Polstäbe extrem gut parallel justiert sein müssen (anders als bei dreidimensionalen Ionenfallen gewohnt), dass die Elektronik sehr kompliziert ist und dass auch die Aufnahmegeschwindigkeit für Massenspektren nicht sehr hoch ist, wodurch der Vorteil, nur ein Spektrum aufnehmen zu brauchen, wieder weitgehend kompensiert wird.

Durch den Artikel „A new linear ion trap mass spectrometer“ von J. W. Hager, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2002, 16, 512-526, ist ein axialer, massenselektiver Auswurf der Ionen aus einer linearen Ionenfalle bekannt geworden. Dabei wird ausgenutzt, dass im Randfeld des linearen Quadrupolfeldes vor den ausgangsseitigen Blenden die Ionen nicht nur radiale Oszillationen ausführen können, sondern auch axiale. Die axialen Schwingungen werden zwischen dem rücktreibenden Gleichspannungspotential der Blenden einerseits und dem rücktreibenden Pseudopotential des inhomogenen Randfeldes in einem kleinen, flachen Potentialtopf ermöglicht. Diese axialen Schwingungen sind nun durch den inhomogenen Verlauf der Potentialflächen im Randfeld mit den radialen Schwingungen gekoppelt; das heißt, die beiden Schwingungssysteme tauschen Energie aus. Die Energie fließt aus dem einen Schwingungssystem in das andere und wieder zurück. Werden also Ionen beispielsweise zu Schwingungen in radialer Richtung angeregt, so schwingen sie eine kurze Zeit in radialer Richtung, danach eine kurze Zeit in axialer Richtung, nach einer weiteren kurzen Zeit wieder in radialer Richtung und so weiter. Ist nun die stirnseitige Potentialbarriere durch die Blenden nicht hoch, so können die Ionen beim erstmaligen Schwingen in axialer Richtung diese Potentialbarriere überwinden und von einem Detektor am Ausgang gemessen werden. Die Anregung zur Schwingung kann dabei durch eine Hochfrequenzspannung an einer der Blenden erzeugt werden, es handelt sich dabei um eine quadrupolare Anregung.

Vorteil dieses Verfahrens ist wieder die effektive Befüllbarkeit der linearen Ionenfalle durch einen Einschuss der Ionen vom Ende her. Die Auswurfausbeute wird mit 20 Prozent angegeben. Das ist deutlich geringer als bei dreidimensionalen Ionenfallen, wird aber vor allem durch eine bessere Befüllrate von anähernd 100 Prozent und eine etwas größere Speichermenge mehr als ausgeglichen. Es darf jedoch nicht eine so große Menge an Ionen aufgenommen werden, wie bei der oben geschilderten Einrichtung für den radialen Auswurf, wenn es nicht zu Raumladungsbehinderungen des Auswurfverfahrens, vor allem zu einer Minderung des Massenauflösungsvermögens, kommen soll.

Schon um 1960 herum haben Wolfgang Paul und sein damaliger Mitarbeiter Friedrich von Busch das Phänomen der nichtlinearen Resonanzen bei Quadrupolfiltern entdeckt. Dieses Phänomen wurde später hauptsächlich an dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfallen untersucht.

- 5 In dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfallen, bei denen eine Hochfrequenzspannung zwischen der Ringelektrode und den beiden Endkappenelektroden angelegt wird, können Ionen in axialer Richtung zwischen den Endkappen, aber auch in radialer Richtung in der Ringebene schwingen. Die Oszillationen sind in der Hauptsache Sinusschwingungen massenspezifischer Frequenz $\omega(m)$, genannt die Fundamentalschwingungen oder Sekularschwingungen der Ionen.
- 10 Auf diese langsameren Sinusschwingungen sind die schnellen Schwingungen Ω der an die Polstäbe angelegten Arbeitsfrequenz aufgeprägt. Die multiplikative Überlagerung der Sinusschwingungen führt nach den trigonometrischen Gesetzen für die Multiplikation zweier Sinusfunktionen verschiedener Frequenz zu Seitenbändern mit den Hauptkomponenten $(\omega-\Omega)$ und $(\omega+\Omega)$, die hier Mathieusche Seitenbänder genannt werden, weil sie als Lösungen der in
- 15 Ionenfallen geltenden Mathieuschen Differentialgleichungen für die Ionenbewegung auftreten.

Werden dem quadrupolaren Feld durch elektrische oder mechanische Verzerrungen höhere Multipolfelder überlagert, so kommt es, wie allgemein von verzerrten Oszillatoren bekannt, zur Ausbildung von Obertönen der Fundamentalschwingung. Werden symmetrische Verzerrungen erzeugt, so erhalten wir die Obertöne 3ω , 5ω , 7ω und so weiter, wenn ω die Fundamentalschwingung der Ionen ist. Nichtsymmetrische Verzerrungen fügen die Obertöne 2ω , 4ω , 6ω und so weiter hinzu. Nichtsymmetrische Verzerrungen erhalten wir durch Überlagerung von höheren Multipolfeldern mit ungeraden Anzahlen von Polpaaren (Hexapolfeld, Dekapolfeld), symmetrische durch Multipolfeldern mit geraden Anzahlen von Polpaaren (Oktopolfeld, Dodekapolfeld).

- 25 Nichtlineare Resonanzen treten auf, wenn die Frequenzen der Obertöne mit den Mathieuschen Seitenbandfrequenzen zusammenfallen. Die Seitenbandfrequenzen, die ja von der angelegten Arbeitshochfrequenzspannung der Ionenfalle stammen, pumpen Energie in die Ionen durch Anregung ihrer Schwingungsobertöne, so wie man auch eine Glocke durch Anregung ihrer Obertöne zum Schwingen bringen kann. Die Ionen vergrößern ihre Schwingungsamplituden zunehmend, bis sie aus der Ionenfalle ausscheiden, entweder durch Öffnungen oder durch Anstoßen an die Elektroden.
- 30

Zwischen den vier Polstäben der linearen Ionenfalle bildet sich ebenfalls ganz vorwiegend ein quadrupolares Feld aus, allerdings ein Feld, das sich nur in zwei Dimensionen ortsabhängig ändert, während es längs der Achse der Polstäbe konstant bleibt (wenn man von Randfeldern an den Enden der Stabsysteme absieht). Die Achsenrichtung wird die z-Richtung genannt, die beiden Richtungen zwischen den beiden Stabpaaren sind die x- und die y-Richtung. Die Ionen können in einer linearen Ionenfalle in x-Richtung, in y-Richtung und gemischt oszillieren.

- 35

Auch hier kann man durch Überlagerung von Multipolfeldern höherer Ordnung Öbertöne der Ionenoszillationen erzeugen. Auch hier gibt es Mathieusche Seitenbänder. Auch hier kann man, wie schon durch Paul und von Busch entdeckt, nichtlineare Resonanzen erzeugen.

Die Verzerrungen der Felder können durch mechanische Maßnahmen und teilweise durch elektrische Maßnahmen bewirkt werden.

Mechanisch verursachte Feldverzerrungen entstehen beispielsweise durch Abstandsänderungen einzelner Polstäbe vom Zentrum, durch die Verwendung von zylindrischen Polstäben verschiedener Dicke oder durch hyperbolische Polstäben mit Asymptoten, die nicht rechtwinklig aufeinander stehen. Man kann insbesondere durch mathematische Nachbildung der Äquipotentialflächen einer gewünschten Überlagerung von Multipolfeldern eine mathematisch bekannte Mischung erzeugen. Es lassen sich durch diese mechanischen Maßnahmen gerade wie auch ungerade Multipolfelder überlagern.

Elektrische Feldverzerrungen bestehen darin, die Hochfrequenzspannungsamplitude an einem Polstab gegenüber der Spannungsamplitude der anderen Polstäbe zu verändern. Es lassen sich so Überlagerungen mit ungeraden Multipolfeldern erzeugen. Elektrische Verzerrungen haben gegenüber den mechanischen Verzerrungen den Vorteil, dass sich die Stärke der Überlagerung mit ungeraden höheren Multipolen elektronisch einjustieren lässt. Mechanische Verzerrungen sind nicht so einfach auf andere Anteile von höheren Multipolen umzujustieren. Wird die Spannung an zwei gegenüberliegenden Polstäben verändert, so ergibt sich keine Überlagerung mit höheren Multipolen, es wird lediglich das Achsenpotential gegenüber der Außenwelt mit einem Anteil der Hochfrequenzspannung überlagert.

Aufgabe der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, die Ionen aus linearen Ionenfallen bei gleicher Massenauflösung schneller als bisher aus der Ionenfalle auszuwerfen und dabei, wenn möglich, eine höhere Auswurfausbeute als bisher zu erreichen.

Kurze Beschreibung der Erfindung

Es ist der Grundgedanke der Erfindung, Voraussetzungen für nichtlineare Resonanzen zu schaffen und diese vorteilhaft für den Auswurf der Ionen zu nutzen. Die Voraussetzungen bestehen in einer Verzerrung der quadrupolaren Hochfrequenzfelder durch eine Überlagerung mit höheren Multipolfeldern, wie sie oben beschrieben wurden. Die Überlagerung mit höheren Multipolfeldern kann durch eine mechanische Dejustierung des Stabsystems, insbesondere durch Abstandsänderungen einzelner Stäbe vom Zentrum, oder durch eine elektrische Dejustierung der Hochfrequenzspannung an einem Stab erreicht werden. Dabei können gerade Multipolfelder (Oktopolfeld, Dodekapolfeld usw.) durch symmetrische Verzerrungen des elektrischen Feldes in x- oder y-Richtung erzeugt werden, so genannte ungerade Multipolfelder (Hexapolfeld, Dekapolfeld usw.) durch unsymmetrische Verzerrungen. Letztere können

sowohl auf mechanische wie auch auf elektrische Weise erzeugt werden, erstere nur durch mechanische Maßnahmen.

Es ist auch möglich, mechanische und elektrische Dejustierungen zu mischen, um zu Überlagerungen mit höheren Multipolen zu kommen. Beispielsweise können die geraden Multipolfelder durch mechanische Maßnahmen, beispielsweise durch Auseinanderziehen der Abstände zweier Polstäbe vom Zentrum, und die ungeraden Multipolfelder durch die Änderung einer Spannung an einem Polstab generiert werden.

Die Überlagerung mit höheren Multipolfeldern führt zu scharf definierten nichtlinearen Resonanzen. Oszillierende Ionen bestimmter Verhältnisse von Masse zu Ladung (m/z) werden von diesen nichtlinearen Resonanzen erfasst, ihre Oszillationsamplitude wächst, und die Ionen verlassen das Stabsystem. Wird die Arbeitsspannung (die an die Polstäbe angelegte Hochfrequenzspannung) in ihrer Amplitude verändert, so erfassen die nichtlinearen Resonanzen Ionen mit anderen Werten m/z . Auf diese Weise lassen sich durch Veränderung der Arbeitsspannung alle Ionen aufeinanderfolgender Werte für m/z aus der Ionenfalle auswerfen; man spricht hier von einem Scanverfahren für die Massen.

Die nichtlineare Resonanz wirkt auf ein schwingendes Ion in einer Stärke, die proportional zur Schwingungsamplitude ist. Befinden sich die Ionen genau in der Achse des Stabsystems in Ruhe, wohin sie durch eine Dämpfung ihrer Oszillationen durch ein Brems- oder Dämpfungsgas gelangen, so erleben sie diese nichtlineare Resonanz nicht, weil sie keine Schwingungsamplitude besitzen. Die Ionen müssen daher durch eine überlagerte dipolare elektrische Anregung angeschoben werden, bevor sie durch die nichtlineare Resonanz erfasst und ausgeworfen werden können. Die Amplitudenvergrößerung durch die nichtlineare Resonanz ist allerdings viel kräftiger als durch die resonante dipolare Anregung. Während die resonante dipolare Anregung eine lineare Vergrößerung der Amplitude bewirkt, hat der Anstieg durch die nichtlineare Resonanz die Form einer Hyperbel, die sich einem Pol nähert. Es können viel kürzere Zeiten des Auswurfs erreicht werden, also eine höhere Scangeschwindigkeit für gleiches Massenauflösungsvermögen.

Es ist also notwendig, der Hochfrequenzspannung zweier gegenüberliegender Polstäbe, die normalerweise mit der gleichen Phase der Arbeitsspannung verbunden sind, eine gegenphasige Anregungsspannung zu überlagern. Es ist dabei zweckmäßig, diese dipolare Anregungsspannung genau in der Frequenz der nichtlinearen Resonanz zu wählen. Es ist weiterhin zweckmäßig, diese Spannung in ihrer Frequenz fest mit der Frequenz der Arbeitshochfrequenzspannung zu verbinden. Es ist weiterhin zweckmäßig, die Phasen zwischen den beiden Spannungen justierbar zu machen, damit ein optimales Anschieben der Ionenschwingung in die nichtlineare Resonanz hinein eingestellt werden kann.

Bei einer Überlagerung mit ungeraden höheren Multipolen verschiebt sich die Schwingungsfrequenz der Ionen mit der Amplitude zu kleineren Frequenzen hin. Das hat sich bei dreidimensionalen Ionenfallen als nachteilig für einen massensequentiellen Auswurf der Ionen

mensionalen Ionenfallen als nachteilig für einen massensequentiellen Auswurf der Ionen durch Vergrößern der Arbeitsspannung erwiesen. Es ist daher zweckmäßig, gleichzeitig auch gerade höhere Multipole mit einer Polarität zu überlagern, die eine gegenteilige Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Schwingungsamplitude bewirkt.

- 5 Die optimale Stärke der Überlagerung mit höheren Multipolen hängt von der Scangeschwindigkeit ab, das heißt, von der Geschwindigkeit, in der aufeinanderfolgende Massen ausgeworfen werden. Es ist daher günstig, die Stärke der Überlagerung mit der Scangeschwindigkeit zu koppeln.

- 10 In ähnlicher Weise können nichtlineare Resonanzen auch den axialen Auswurf der Ionen aus der Stirnseite des Stabsystems beschleunigen. Zum einen ist die axiale Schwingung der Ionen zwischen dem Gleichfeld an den Stirnlochblenden und der axialen Komponente des Pseudopotentialrandfeldes bereits stark unsymmetrisch, also von ungeraden höheren Multipolfeldern überlagert. Zum anderen werden auch hier durch die Arbeitsspannung Schwingungen in der Frequenz der Arbeitsspannung auf die Ionenschwingung aufgeprägt. Es kommt also auch hier
- 15 zu Übereinstimmungen von Obertönen und Seitenbändern der Ionenschwingungen. Werden diese Schwingungen durch eine Hochfrequenz an einer der stirnseitigen Blenden so weit angeschoben, dass die Ionen von den nichtlinearen Resonanzen erfasst werden, so werden diese Ionen über das Gleichspannungspotential an den Lochblenden durch diese hindurch axial ausgeworfen. Es bedarf dazu nicht einmal einer Kopplung mit radialen Schwingungen.

- 20 Aber auch für die Kopplung von radialen mit axialen Schwingungen lässt sich die nichtlineare Resonanz ausnutzen. Sowohl eine mechanisch wie eine elektrisch erzeugte Überlagerung von höheren Multipolen am Stabsystem erzeugt nichtlineare Resonanzen in einer radialen Richtung, also entweder x- oder y-Richtung. Die quadrupolare Anregung muss jetzt durch eine dipolare Anregung ersetzt werden. Diese dipolare Anregung kann durch eine geteilte Blende
- 25 am Ende des Stabsystems erzielt werden, wobei an die beiden Halbblenden (neben einer optionalen Gleichspannung an beiden Halbblenden) die beiden Phasen der dipolaren Anregungsspannung angelegt werden. Die Halbblenden können direkt an der Stirnfläche des Stabsystems angebracht sein, aber auch durch eine oder mehrere Lochblenden von dieser getrennt sein.

- 30 Durch eine Überlagerung mit geraden höheren Multipolen einer solchen Polarität, die ebenfalls eine Verringerung der Schwingungsfrequenz mit steigender Schwingungsamplitude bewirken, lässt sich erreichen, dass die Vergrößerung der Schwingungsamplitude durch Erlöschen der Resonanz relativ scharf begrenzt wird. Ein dipolares Anschieben der Schwingung lässt die Schwingungsamplitude sehr schnell in diesen Grenzwert springen. Durch die
- 35 Kopplung mit der axialen Schwingung wird die Energie dann in diese übertragen und die Ionen können durch Überwinden der Potentialbarriere das Stabsystem verlassen. Auf diese

Weise gehen keine Ionen dadurch verloren, dass sie durch die nichtlineare Resonanz an die Polstäbe anstoßen.

Beschreibung der Abbildungen

Abbildung 1 zeigt eine Stabsystem-Ionenfalle mit vier hyperbolischen Polstäben (1, 2, 3, 4), jedoch ohne die stirnseitigen Lochblenden. Der Polstab (1) ist ausgehöhlt und zeigt eine Grube (5), die in ihrem Boden einen Schlitz (6) trägt, durch den Ionen aus dem Inneren des Stabsystems radial ausgeworfen werden können. Die Überlagerung von höheren Multipolfeldern und damit die Erzeugung von nichtlinearen Resonanzen kann durch eine elektrische Spannung am Polstab (1) erzeugt werden, die ungleich den Spannungen an den anderen Polstäben ist, oder durch eine hier nicht gezeigte Vergrößerung des Abstandes von einem oder zwei gegenüberliegenden Polstäben zur Achse.

Abbildung 2 zeigt das Randfeld eines Stabsystems aus vier Polstäben (10, 11) mit drei Stirnblenden (12, 13, 14). Die Äquipotentiallinien des Hochfrequenz-Quadrupolfeldes weiten sich am Ende des Stabsystems auf und bilden ein Pseudokraftfeld (15), das radial schwingende Ionen aus dem Stabsystem austreibt. Für ein in der Achse ruhendes Ion ist dieses axiale Pseudokraftfeld nicht sichtbar, es bedarf also leichter radialer Schwingungen, um ein Ion hier einzufangen. Ein Gleichspannungs-Gegenfeld (16), das von Gleichspannungen an den Blenden (12) und (13) herrührt, hindert die Ionen am Austritt aus dem Stabsystem. Durch eine Dämpfung der Ionenbewegungen, die allerdings nicht bis zur völligen Ruhe führen darf, entsteht eine kleine Ionenwolke (17) im Ausgangsbereich. Die Ionen können in radialer wie auch in axialer Richtung in dem Potentialtopf zum Oszillieren gebracht werden.

Besonders günstige Ausführungsformen

In Abbildung 1 ist die Anordnung einer linearen Quadrupolionenfalle aus vier hyperbolischen Polstäben gezeigt. Der Polstab (1) ist geschlitzt, durch den Schlitz (6) können Ionen in Richtung auf einen nicht gezeigten Ionenstromdetektor austreten. Die Abbildung 1 zeigt dabei eine Anordnung, bei der alle vier Polstäbe (1, 2, 3, 4) den gleichen Abstand vom Zentrum haben.

Die Ionen werden durch nicht gezeigte Blenden an einer Stirnseite des Stabsystems axial eingeschossen. In der Ionenfalle befindet sich ein Dämpfungsgas, das die axiale Bewegung der Ionen abbremsen und auch die radialen Schwingungen dämpft, bis sich die Ionen in der Achse des Stabsystems in Form eines sehr dünnen Ionenfadens gesammelt haben. Ionen eines ausgewählten Verhältnisses m/z von Masse zu Ladung können dann durch eine Anregung ihrer Fundamentalschwingung in einer Ebene durch Schlitz (6) und zentrale Achse zum Schwingen gebracht und bei stärker werdender Schwingung durch den Schlitz (6) hindurch in Richtung auf einen Ionendetektor ausgeworfen werden. Die Anregung wird durch eine Hochfrequenzspannung erzeugt, die zwischen der Schlitzelektrode (1) und der gegenüberlie-

12
genden Elektrode (3) angelegt wird, zusätzlich zur Arbeitshochfrequenz, von der die eine Phase an die beiden Stäbe (1) und (3), die andere Phase an die Stäbe (2) und (4) angelegt wird. Die Anregungshochfrequenzspannung ist in der Regel immer kleiner als die Arbeitshochfrequenzspannung, da die Fundamentalfrequenzen der Ionen maximal die halbe Frequenz der Arbeitshochfrequenzspannung erreichen.

Wie oben schon erläutert, können gerade Multipolfelder (Oktopolfeld, Dodekapolfeld usw.) durch symmetrische Verzerrungen des elektrischen Feldes in x- oder y-Richtung erzeugt werden, so genannte ungerade Multipolfelder (Hexapolfeld, Dekapolfeld usw.) durch unsymmetrische Verzerrungen. Ungerade Multipolfelder können dabei allein durch elektrische Maßnahmen, aber auch durch mechanische Justierungen der Polstäbe, oder auch durch andere Formgebungen der Polstäbe erzeugt werden. Gerade Multipolfelder brauchen eine mechanische Dejustierung. Auch Mischungen von elektrischen und mechanischen Maßnahmen sind möglich.

Wird beispielsweise ein einziger Polstab weiter vom Zentrum entfernt angebracht wird als die übrigen drei Polstäbe, und werden an die Polstäbe über Kreuz die beiden Phasen einer Hochfrequenzspannung angelegt, so werden ungerade höhere Multipole überlagert und es kommt für Schwingungen in Richtung auf den dejustierten Polstab zur Ausbildung von Obertönen, wobei 2ω der stärkste Oberton ist. Der Oberton 2ω trifft dabei auf das Seitenband $\omega - \Omega$ und liefert die Bedingung $2\omega + \omega - \Omega = 0$ (gleichzeitig treffen andere Obertöne auf andere Seitenbänder). Es bildet sich also eine starke nichtlineare Resonanz dann aus, wenn die Fundamentalschwingung der Ionen eine Frequenz annimmt, die genau einem Drittel der Frequenz der an die Polstäbe angelegten Arbeitshochfrequenzspannung Ω entspricht.

Diese Bedingung $\omega = \Omega/3$ trifft, bei einer vorgegebenen Amplitude der Arbeitsspannung, nur für Ionen eines bestimmten Verhältnisses von Masse zu Ladung zu. Diese Ionensorte nimmt darum Energie auf, es vergrößert sich die Schwingungsamplitude in Richtung auf den dejustierten Polstab und die Ionen werden ausgeworfen. Befindet sich in dem Polstab ein Schlitz, so verlässt ein Teil der Ionen den Speicherraum durch den Schlitz und kann außen als Ionenstrom nachgewiesen werden. Wird die Arbeitsspannung verändert, so treten Ionen mit einem anderen Verhältnis von Masse zu Ladung aus. Es kann durch Scannen der Arbeitsspannung das ganze Massenspektrum der gespeicherten Ionen aufgenommen werden. (Das Massenspektrum ist definiert als Diagramm der Ionenstromintensitäten über den Verhältnissen m/z der Massen zu den Ladungen der Ionen).

Sollen die Ionen von der nichtlinearen Resonanz erfasst werden, so müssen sie bereits mit einer endlichen Amplitude schwingen. Die nichtlineare Resonanz wirkt auf ein schwingendes Ion in einer Stärke, die proportional zur Schwingungsamplitude ist (wenn auch nicht linear proportional). Befinden sich die Ionen genau in der Achse des Stabsystems in Ruhe, wohin sie

durch eine Dämpfung ihrer Oszillationen durch ein Brems- oder Dämpfungsgas gelangen, so erleben sie diese nichtlineare Resonanz nicht, weil sie keine Schwingungsamplitude besitzen.

Die Ionen müssen daher durch eine überlagerte dipolare elektrische Anregung angeschoben werden, bevor sie durch die nichtlineare Resonanz erfasst und ausgeworfen werden können.

- 5 Die Anregung muss in der Richtung der nichtlinearen Resonanz erfolgen, also zwischen zwei Polstäben, an denen normalerweise nur die gleiche Phase der Arbeitsspannung liegt. Die Amplitudenvergrößerung durch die nichtlineare Resonanz ist allerdings viel kräftiger als durch die resonante dipolare Anregung. Während die resonante dipolare Anregung eine lineare Vergrößerung der Amplitude bewirkt, hat der Anstieg durch die nichtlineare Resonanz
10 die Form einer Hyperbel, die sich einem Pol nähert. Es können viel kürzere Zeiten des Auswurfs erreicht werden, also eine höhere Scangeschwindigkeit für gleiches Massenaufklärungsvermögen.

- Es ist also notwendig, der Hochfrequenzspannung zweier gegenüberliegenden Polstäbe, an denen normalerweise die gleiche Phase der Arbeitshochfrequenzspannung liegt, eine gegenphasige Anregungsspannung zu überlagern.
15

- Diese dipolare Anregungsspannung kann genau gleich der Frequenz der nichtlinearen Resonanz gewählt werden, also in unserem Beispiel bei $\Omega/3$. Es ist dann zweckmäßig, diese Spannung in ihrer Frequenz fest mit der Frequenz der Arbeitshochfrequenzspannung zu verbinden. Die Phasen zwischen den beiden Spannungen muss allerdings justierbar sein,
20 damit ein optimales Anschieben der Ionenschwingung in die nichtlineare Resonanz hinein eingestellt werden kann.

- Die dipolare Anregungsspannung kann aber auch eine Frequenz haben, die bei einem Massenscan kurz vor Erreichen der nichtlinearen Resonanz von den Ionen als Fundamentalschwingung angenommen wird, im Allgemeinen also eine etwas höhere Frequenz. In unserem
25 Beispiel eine Frequenz, die etwas höher als $\Omega/3$ ist. Es nehmen dann die Ionen kurz vor Erreichen der nichtlinearen Resonanz bereits Energie auf und vergrößern ihre Schwingungsamplitude. Sie werden dann bei Erreichen der nichtlinearen Resonanz von dieser erfasst und ausgeworfen.

- Es kann die Überlagerung mit ungeraden höheren Multipolen allerdings auch auf elektrische
30 Weise erzeugt werden. Dazu wird zweckmäßigerweise von einem mechanisch ideal geformten System aus vier Polstäben ausgegangen, wie es in Abbildung 1 gezeigt ist, aber es wird die Spannungsamplitude an einem der vier Stäbe gegenüber dem Normalfall, in dem die Amplituden alle gleich sind, verändert.

- Bei einer Überlagerung mit ungeraden höheren Multipolen verschiebt sich die Schwingungsfrequenz der Ionen mit der Amplitude zu kleineren Frequenzen hin. Das hat sich bei dreidimensionalen Ionenfallen als nachteilig für einen massensequentiellen Auswurf der Ionen
35

14
durch Vergrößern der Arbeitsspannung erwiesen. Es ist daher zweckmäßig, gleichzeitig auch gerade höhere Multipole mit einer solchen Polarität zu überlagern, die eine gegenteilige Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Schwingungsamplitude bewirkt. Bei geraden höheren Multipolen hängt es vom Vorzeichen der Felder ab, die überlagert werden. Wird die Überlagerung so gewählt, dass das Feld vom Zentrum nach außen hin zunehmend schwächer ansteigt, so wird die Schwingungsfrequenz der Ionen mit zunehmender Schwingungsamplitude abnehmen. Damit wird der Effekt der Überlagerung mit ungeraden Multipolen kompensiert.

Die optimale Stärke der Überlagerung mit höheren Multipolen hängt von der Scangeschwindigkeit ab, das heißt, von der Geschwindigkeit, in der aufeinanderfolgende Massen ausgeworfen werden. Es muss daher für eine jeweils optimale Massenauflösung die Stärke der Überlagerung mit Multipolen von der Scangeschwindigkeit abhängig gewählt werden. Das ist bei elektrisch erzeugten Überlagerungen leicht, bei mechanisch erzeugten schwerer möglich.

Ein Betrieb der linearen Ionenfalle mit axialem Auswurf ist vom Betrieb mit radialem Auswurf stark verschieden. In beiden Systemen werden die Bewegungen der Ionen durch ein Dämpfungsgas abgebremst, aber für den axialen Auswurf sammelt man die Ionen nicht in der ganzen Längsachse des Stabsystems, sondern nur in einer kleinen Potentialmulde, die sich am Ende des Stabsystems befindet. Abbildung 2 zeigt die Ionenwolke, die sich hier sammelt. Diese Potentialmulde wird einerseits durch einen Gleichspannungs-Potentialanstieg (16) durch leichte Gegenspannungen an den Blenden (12, 13) gebildet, andererseits durch einen Anstieg des Pseudopotentials des hochfrequenten Randfeldes (15) zum Inneren des Stabsystems (10, 11) hin.

Auch hier können nichtlineare Resonanzen den axialen Auswurf der Ionen aus der Stirnseite des Stabsystems beschleunigen. Zum einen ist die axiale Schwingung der Ionen zwischen dem Gleichfeld (16) an den Stirnlochblenden (12, 13, 14) und der axialen Komponente des Pseudopotentialrandfeldes (15) bereits stark unsymmetrisch, zeigt also mit großer Sicherheit Obertöne. Zum anderen werden auch hier durch die Arbeitsspannung Schwingungen in der Frequenz der Arbeitsspannung auf die Ionenschwingung aufgeprägt. Es kommt also auch hier zu Übereinstimmungen von Obertönen und Seitenbändern der Ionenschwingungen. Werden diese Schwingungen durch eine Hochfrequenz an einer der stirnseitigen Blenden so weit angeschoben, dass die Ionen von den nichtlinearen Resonanzen erfasst werden, so werden diese Ionen über das Gleichspannungspotential an den Lochblenden durch diese hindurch axial ausgeworfen.

Sowohl eine mechanisch wie eine elektrisch erzeugte Überlagerung von höheren Multipolen am Stabsystem erzeugt nichtlineare Resonanzen in einer radialen Richtung, also entweder x- oder y-Richtung. Die quadrupolare Anregung muss aber jetzt durch eine dipolare Anregung in dieser Richtung ersetzt werden. Diese dipolare Anregung kann durch eine geteilte Blende am

Ende des Stabsystems erzielt werden, wobei an die beiden Halbblenden (neben einer optionalen Gleichspannung an beiden Halbblenden) die beiden Phasen der dipolaren Anregungsspannung angelegt werden. Die Halbblenden können direkt an der Stirnfläche des Stabsystems angebracht sein, aber auch durch eine oder mehrere Lochblenden von dieser getrennt sein.

- 5 Durch eine Überlagerung mit geraden höheren Multipolen einer solchen Polarität, die ebenfalls eine Verringerung der Schwingungsfrequenz mit steigender Schwingungsamplitude bewirken, lässt sich erreichen, dass die Vergrößerung der Schwingungsamplitude durch Erlöschen der Resonanz relativ scharf begrenzt wird. Ein dipolares Anschieben der Schwingung lässt die Schwingungsamplitude sehr schnell in diesen Grenzwert springen. Durch die
- 10 Kopplung mit der axialen Schwingung wird die Energie dann in diese übertragen und die Ionen können durch Überwinden der Potentialbarriere das Stabsystem verlassen. Auf diese Weise gehen keine Ionen dadurch verloren, dass sie durch die nichtlineare Resonanz an die Polstäbe anstoßen.

Ansprüche

1. Verfahren zur Analyse von Ionen in einer Ionenfalle aus vier Polstäben, an die abwechselnd die beiden Phasen einer hochfrequenten Arbeitsspannung der Frequenz Ω gelegt werden, durch radialen oder axialen massenselektiven Auswurf der Ionen,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass der Auswurf der Ionen durch nichtlineare Resonanzen, die durch Überlagerung höherer Multipolfelder entstehen, unterstützt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtlineare Resonanz durch Überlagerung von ungeraden höheren Multipolfeldern erzeugt wird, und dass die
10 nichtlineare Resonanz bei $\Omega/3$ zum Auswurf verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig auch gerade höhere Multipolfelder überlagert werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die höheren Multipolfelder durch eine dislozierte Anordnung der Polstäbe erzeugt werden.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ungerade höhere Multipolfelder durch ungleiche Amplituden der Arbeitsspannung an den Polstäben erzeugt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Amplituden der Arbeitsspannung an die Scangeschwindigkeit angepasst werden.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die höheren Multipolfelder durch die dislozierte Anordnung der Polstäbe und durch ungleiche Amplituden der Arbeitsspannung an den Polstäben erzeugt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen durch ein dipolares Anregungsfeld in die nichtlineare Resonanz gebracht werden.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das dipolare Anregungsfeld die gleiche Frequenz hat wie die nichtlineare Resonanz.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Phase des dipolaren Anregungsfeldes starr mit der Frequenz der Arbeitshochfrequenzspannung gekoppelt ist, wobei jedoch die Phasen zueinander justierbar sind.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen radial durch einen Schlitz in einem der Polstäbe ausgeworfen werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen axial durch mindestens eine Lochblende an der Stirnseite des Stabsystems hindurch ausgeworfen werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein dipolares Anregungsfeld dadurch erzeugt wird, dass eine Lochblende an der Stirnseite des Stabsystems geteilt ist und dass an ihre Hälften je eine Phase der Anregungsspannung angelegt wird.

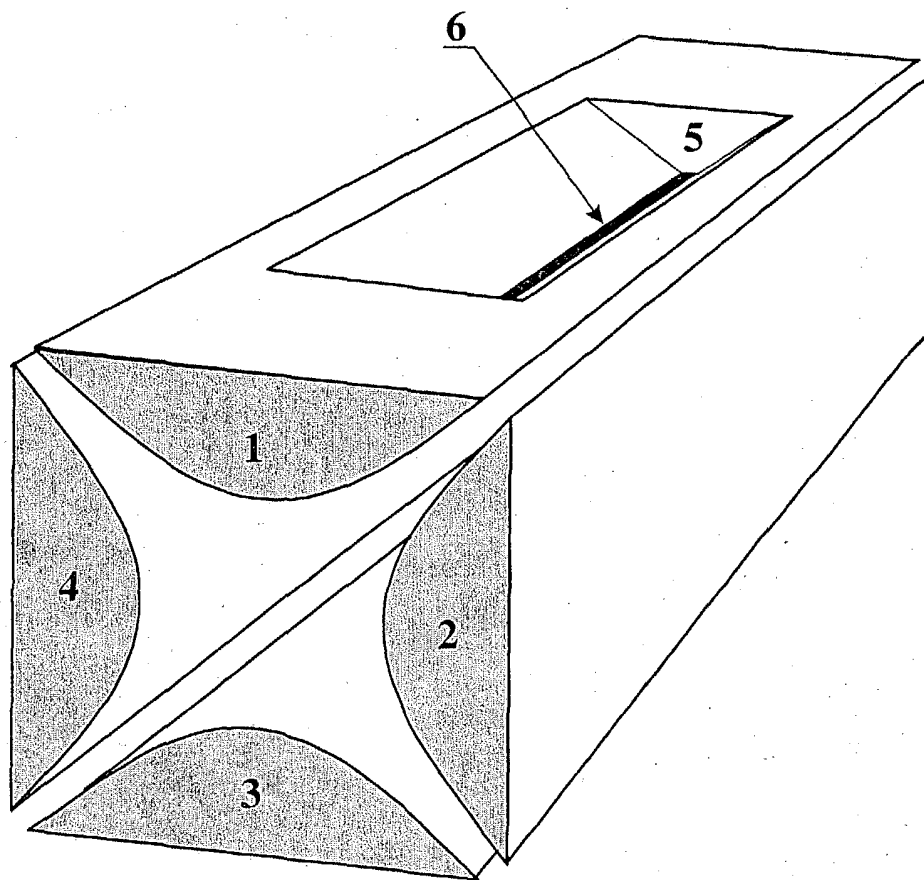


Abbildung 1

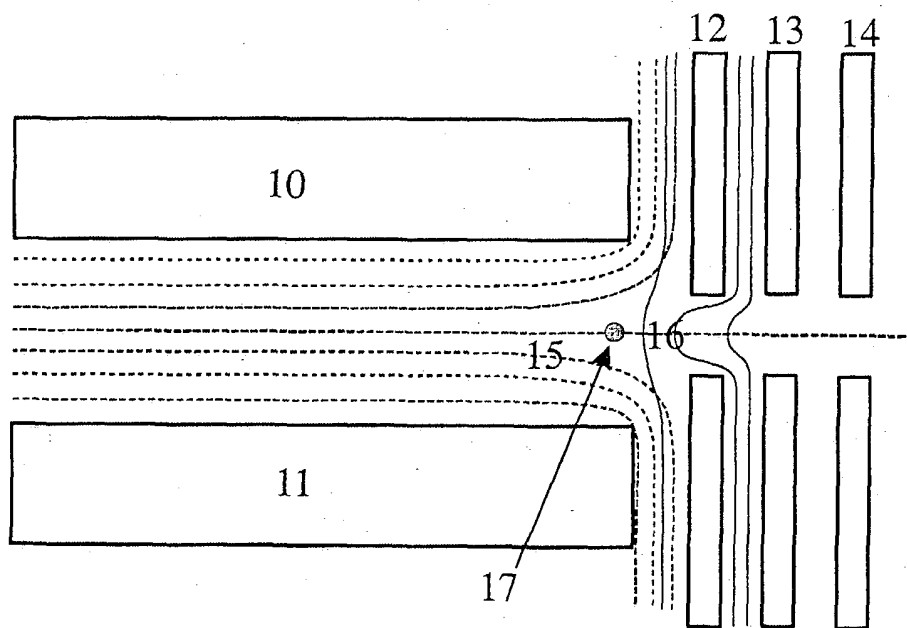


Abbildung 2

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft den massenselektiven Auswurf von gespeicherten Ionen aus linearen Ionenfallen nach Wolfgang Paul.

Die Erfindung besteht darin, nichtlineare Resonanzen für den Auswurf zu nutzen.

5

Abbildung 1

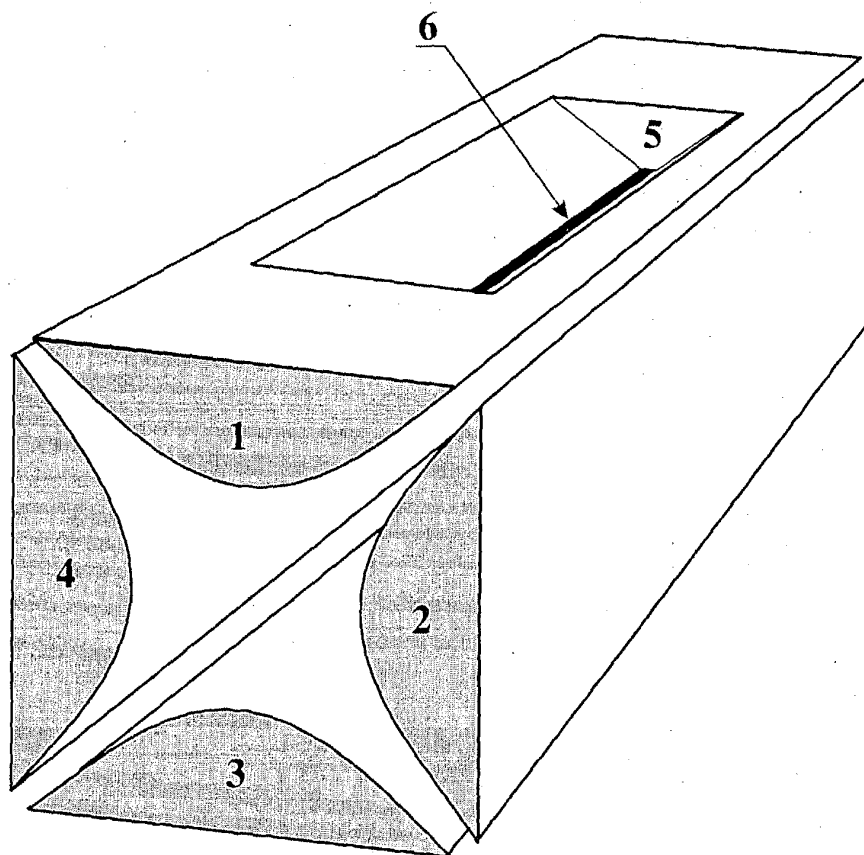


Abbildung 1